

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-092577

(43)Date of publication of application : 10.04.1998

(51)Int.Cl. H05B 33/14
 C08G 61/02
 C08L 65/00
 C09K 11/06
 H01L 33/00
 H05B 33/10
 H05B 33/22
 H05B 33/26

(21)Application number : 09-116159

(71)Applicant : CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOL LTD

(22)Date of filing : 18.04.1997

(72)Inventor : FRIEND RICHARD H
 BURROUGHS JEREMY H
 BRADLEY DONAL D

(30)Priority

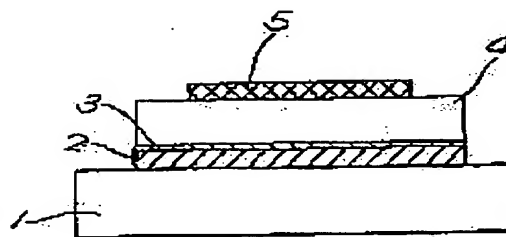
Priority number : 89 8909011 Priority date : 20.04.1989 Priority country : GB

(54) ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electroluminescent element which has a wide surface area and whose electric power consumption is low by forming a poly phenylene vinylene PPV film with the thickness within a specified μm range on the surface of a first charge injection contact layer.

SOLUTION: A first electric charge injection contact layer 2 is formed on the upper face of a glass substrate such as about 1mm silicon or borosilicate glass 1 substrate. This electric charge injection contact layer 2 is formed by thermal evaporation of aluminum through a shadow mask and then a thin surface oxidation layer 3 is formed. Next, a polymer solution is applied to the whole surface area of a joining substrate and while keeping the upper face in a horizontal state, the substrate is rotated at a specified rotation speed on an axis and the resultant substrate is thermally treated in an oven to convert the polymer precursor into PPV. The obtained PPV film 4 has 100-300nm thickness. After that, a second electric charge injection contact layer 5 is formed on the PPV film 4 by evaporation and an electric charge injection contact layer with 20-30nm thickness is thus obtained. Consequently, an element with wide surface area and low electric power consumption is obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.05.1997
 [Date of sending the examiner's decision of rejection] 16.11.1999
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number] 3239991
 [Date of registration] 12.10.2001
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2000-01723
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 14.02.2000
 [Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-92577

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月10日

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号

H 0 5 B 33/14

C 0 8 G 61/02

C 0 8 L 65/00

C 0 9 K 11/06

H 0 1 L 33/00

F I

H 0 5 B 33/14

C 0 8 G 61/02

C 0 8 L 65/00

C 0 9 K 11/06

H 0 1 L 33/00

Z

A

審査請求 有 請求項の数25 F D (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-116159
(62) 分割の表示 特願平2-506028の分割
(22) 出願日 平成2年(1990) 4月18日

(31) 優先権主張番号 8 9 0 9 0 1 1 : 2
(32) 優先日 1989年4月20日
(33) 優先権主張国 イギリス (G B)

(71) 出願人 597063048
ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジ
ー リミテッド
イギリス国、ケンブリッジ シービー1
2 ジェービー ステーション ロード 13
(72) 発明者 フレンド リチャード ヘンリー
イギリス国、ケンブリッジ シービー3
0 エイチアール シャーロック ロード
6
(74) 代理人 弁理士 千葉 剛宏 (外1名)

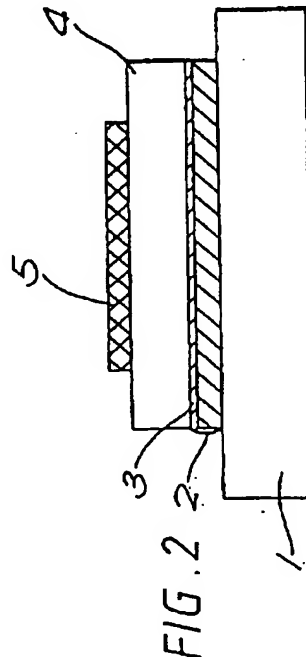
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネセンス素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 信頼性に富み、広面積化が可能な、しかも低消費電力で廉価に製造できる電界発光素子およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 ガラス基板1の上面に第1の電荷注入接触層2が形成される。この第1の電荷注入接触層2はアルミニウムを熱蒸着したものである。この第1の電荷注入接触層2の表面に酸化物層3が形成される。さらに、前記酸化物層3の表面にPPV膜4を100から300 μ mの厚さに形成する。次に、前記PPV膜4上に第2の電荷注入接触層5を設ける。

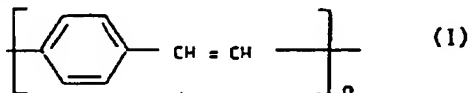


【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも一つの共役ポリマーからなる薄い緻密なポリマー膜の形状を有する半導体層を有したエレクトロルミネセンス素子であって、選択され、第1のタイプの電荷キャリア層電界をかけることによって前記半導体層に放出される第1の表面に接する第1の接触層と、選択され第2のタイプの電界をかけることによって前記半導体層に放出される第2の接触層とを含み、半導体層のポリマー膜は十分に低い濃度の外部電荷キャリアを有し、該半導体層の第1と第2の接触層の間に電界をかけたときに前記第1の接触層に対して第2の接触層を正にすべく前記電界キャリアが前記半導体層の中に注入されて共役ポリマー電荷キャリア対を形成するように結合されて発光し、崩壊することにより、前記共役ポリマーから発光が行われることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。

【請求項2】請求項1記載のエレクトロルミネセンス素子において、共役ポリマーが以下の式Iに示すポリ(p-フェニレンビニレン) [PPV] からなり、

【化1】



前記フェニレン環がアルキル（好ましくはメチル）、アルコキシ（好ましくはメソキシまたはエソキシ）、ハロゲン（好ましくはクロリン、若しくはブロミン）あるいはニトロから夫々独立して選択された1若しくは2以上の置換基を有してもよいことを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。

【請求項3】請求項1または2記載のエレクトロルミネセンス素子において、前記薄く且つ緻密なポリマー膜は10nmから5μmの実質的に均一な厚さを有することを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。

【請求項4】請求項1乃至3のいずれかに記載のエレクトロルミネセンス素子において、共役ポリマーが1eVから3.5eVの範囲内で半導体バンドギャップを有することを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。

【請求項5】請求項1乃至4のいずれかに記載のエレクトロルミネセンス素子において、ポリマー膜の電界発光領域において共役ポリマーの割合は膜中に存在する共役ポリマー中での電荷を変位させるために浸透しきい値を達成するのに十分であることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。

【請求項6】請求項1乃至5のいずれかに記載のエレクトロルミネセンス素子において、第1の電荷の注入接触層は薄い酸化層を形成したアルミニウムからなる一つの薄い表面層を有し、半導体層の第1の表面が前記酸化層と接触していることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。

【請求項7】請求項1乃至6のいずれかに記載のエレクトロルミネセンス素子において、第1の接触層はアルミニウム、若しくはマグネシウムと銀の合金からなる群から選択されることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。

【請求項8】請求項6記載のエレクトロルミネセンス素子において、第2の電荷注入接触層はアルミニウムと金からなる群から選択されることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。

10 【請求項9】請求項1乃至8のいずれかに記載のエレクトロルミネセンス素子において、第1と第2の電荷注入接触層は少なくとも半透過体であることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。

【請求項10】請求項7記載のエレクトロルミネセンス素子において、第2の接触層は酸化インジウムであり、若しくは酸化インジウム錫であることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。

20 【請求項11】請求項1乃至5のいずれかに記載のエレクトロルミネセンス素子において、第1の接触層は非晶質シリコンからなり、第2の接触層はアルミニウム、金および酸化インジウムからなる群から選択されることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。

【請求項12】請求項1乃至11のいずれかに記載のエレクトロルミネセンス素子において、少なくとも第1と第2の電荷注入接触層の一つは支持基板に接触していることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。

【請求項13】請求項9記載のエレクトロルミネセンス素子において、支持基板は石英ガラスからなることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。

30 【請求項14】請求項1乃至13のいずれかに記載のエレクトロルミネセンス素子において、前記エレクトロルミネセンス素子によってアレイを形成し、前記第1と第2の電荷注入接触層が前記アレイに選択的にアドレスすることを許容すべく配列されていることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。

40 【請求項15】エレクトロルミネセンス素子を製造するための方法であり、少なくとも一つの共役ポリマーで構成される薄い緻密な層からなるポリマー膜形状の半導体層を前駆体ポリマーの薄膜が前記基板上の薄いポリマー膜として前記基板に対し設ける工程により形成し、前記共役ポリマーを得るために高い温度で前記設けられた前駆体ポリマーを加熱し、第1の薄い接触層を半導体層の第1の表面に接触させるべく載置し、第2の薄い接触層を前記半導体対層の第2の表面に接触させるべく載置し、前記半導体層のポリマー膜は十分に低い濃度の外部電荷キャリアを有し、該半導体層の第1と第2の接触層の間に電界をかけたときに前記第1の接触層に対して第2の接触層を正にすべく電荷キャリアが前記半導体層の中に注入され、前記半導体層から発光が行われることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子の製造方法。

50

【請求項16】請求項15記載の製造方法において、先ず、支持基板上に第1のキャリア注入接触層を設けることによって複合基板を形成し、次いで、薄い緻密なポリマー膜として前駆体ポリマーを前記第1の電荷注入接触層に設け、次いで、ポリマー膜にあって共役ポリマーを生成すべく高い温度で前記複合基板と前駆体ポリマーとを加熱し、最後にポリマー膜上に第2のキャリア注入接触層を設けることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子の製造方法。

【請求項17】請求項15または16記載の製造方法において、前駆体ポリマーは可溶体且つ薄いポリマー膜としてスピンコーティングにより前記基板上に設けられることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子の製造方法。

【請求項18】請求項15乃至17のいずれかに記載の製造方法において、前記前駆体のポリマーはポリ(p-フェニレンビニレン) [PPV] のための前駆体ポリマーであることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子の製造方法。

【請求項19】請求項15乃至18のいずれかに記載の製造方法において、前記薄く緻密なポリマー膜は10nmから5μmの範囲において均一な厚さを有することを特徴とするエレクトロルミネセンス素子の製造方法。

【請求項20】請求項15乃至19のいずれかに記載の製造方法において、第1の電荷注入接触層はアルミニウムの薄い層からなり、一つの表面が薄い酸化物層を形成し、前記第1の電荷注入接触層の薄い酸化物層が半導体層の第1の表面と接触するように設けられることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子の製造方法。

【請求項21】請求項15乃至20のいずれかに記載の製造方法において、前記第2電荷注入接触層はアルミニウムと金からなる群から選択されることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子の製造方法。

【請求項22】請求項15乃至19のいずれかに記載の製造方法において、第1の接触層はアルミニウムとマグネシウム/銀の合金からなる群から選択され、且つ第2の接触層は酸化インジウムであることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子の製造方法。

【請求項23】請求項15乃至19のいずれかに記載の製造方法において、前記第1の接触層は非晶質シリコンからなり、第2の接触層はアルミニウム、金、インジウム酸化物からなる群から選択されることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子の製造方法。

【請求項24】請求項15乃至24のいずれかに記載の製造方法において、前記第1と第2の電荷注入接触層は蒸着法によって設けられることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子の製造方法。

【請求項25】請求項15乃至24のいずれかに記載の製造方法において、前記支持基板が石英ガラスであることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子の製造方

法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、エレクトロルミネセンス素子(EL)に関し、一層詳細には、発光層が半導体であるエレクトロルミネセンス素子(EL)およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エレクトロルミネセンス素子(EL)は、電界の影響により発光するよう構成されている。このような半導体における物理的過程に対する一般的な作用は、半導体の相対する電極から半導体に注入される電子-正孔対の放射結合を通して行われる。その一例を挙げると、GaPおよびあるいは、同様なIII族の元素とV族の元素の組み合わせからなる半導体を基礎として構成されている。

【0003】これらの素子は、効果的且つ広範囲に利用されているものの、その大きさが非常に微小であるために大面積ディスプレイに使用するに際しては、困難を伴うばかりか不経済でもある。

【0004】大面積ディスプレイへの使用が可能な代替品の材料は幾種類か知られているが、無機半導体の一つであるZnS(硫化亜鉛)が好適である。しかしながら、この系には信頼性に薄いという、問題が存在する。

【0005】有機材料の一つとしては、アントラセン(anthracene)、ペリレン(perylene)、そしてコロネン(coronene)のような芳香族分子単体(simple aromatic molecules)がエレクトロルミネセンス素子(EL)の材料として用いられていることが知られている。

【0006】これらの材料の実用上の問題点としては、ZnSと同様に、それらが信頼性を欠くばかりか、これらの有機層と電流注入電極層(current-injecting electrode layers)との接合性に問題がある。

【0007】アントラセン(anthracene)を利用したエレクトロルミネセンス素子は、米国特許3,621,321号に開示されている。この素子は、多量の電力を消費し、且つその電力消費量に比して発光が少ないという不都合を有している。

【0008】前記開示の素子の改善を試みるべく、米国特許4,672,265号には、発光層を二層からなる構造としたエレクトロルミネセンス素子(EL)が記載されている。

【0009】しかしながら、前記二層構造に用いられる物質は、前述の不都合な有機材料である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の不都合を未然に回避するか、若しくは少なくとも前記不都合を低減化することを可能とするエレクトロルミネセンス素子(EL)を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の一態様によれば、少なくとも共役ポリマーが用いられる高密度で薄いポリマー膜から構成される半導体層と、前記半導体層の第1の表面と接する第1接触層と、前記半導体層の第2の表面と接する第2接触層とを有する。

【0012】本発明は、好適な接触層から電荷移動体(charge carriers)がエレクトロルミネセンス素子に注入されることより発光することを応用した共役ポリマー半導体に発見の基礎をおいている。

【0013】高分子重合体は知られている。例えば、それらは、光学変調器(optical modulator)に用いられ、欧州特許出願0294061号で検討されている。この場合には、第1の電極と第2の電極の間に位置する変調のためのアクティブ層としてポリアセチレンが用いられている。光学変調効果を生じさせるアクティブ層に空間電荷を形成するように、一つの電極とアクティブ層との間に絶縁層を設ける必要がある。空間電荷層の存在が発光に寄与する電子-正孔対(elector-hole pairs)の形成を妨げるため、エレクトロルミネセンス素子には不向きである。い

ずれにせよ、欧州特許出願0294061号に開示されているエレクトロルミネセンス素子では、光学変調効果の破壊に関しては、全く望ましくない。

【0014】本発明に係る素子において、共役ポリマー(Conjugated Polymer)はポリ(p-フェニレンビニレン)[PPV]であるのが好ましく、第1の電荷注入接触層(first charge injection contact layer)は、一側の表面に薄い酸化物層が形成されたアルミニウムの薄層からなり、半導体層の第1の表面は前記酸化物層と接し、そして第2の電荷注入接触層(second charge injection contact layer)はアルミニウムまたは金の薄層である。

【0015】その他の実施態様では、共役ポリマーはPPVであり、第1接触層がアルミニウム、若しくはマグネシウムと銀の合金で、第2接触層(second contact layer)は、酸化インジウムである。

【0016】さらに別の実施態様では、共役ポリマーはPPVであり、接触層の一つは非晶質シリコンからなり、他方の接触層は、アルミニウム、金、マグネシウム-銀合金、酸化インジウムなる群のうちから選択される。

【0017】これらの実施態様は、第1接触層あるいは第2接触層のうちのいずれかを基板に積層し、PPVの薄層を付与し、そして、その上に前記積層されなかった接触層を積層する。

【0018】好適には、ポリマー膜は、概ね10nmから5μmの範囲の均一な厚さを有し、共役ポリマーは1

eVから3.5eVの範囲で半導体バンドギャップを有する。その上、電界発光するポリマー膜の共役ポリマーの大きさは、膜内の共役ポリマーにおける電荷の浸透移動が十分なされるものである。

【0019】共役ポリマーとは、ポリマーの主骨格に沿って非極化π電子を有するポリマーを意味し、この非極化π電子がポリマーの骨格に沿って高い移動能を有する正と負の電荷キャリアに付与する。

【0020】そのようなポリマーは、例えば、R. H. フレンドにより、Journal of Molecular Electronics 4 (1988) January-March, No. 1, の37頁から46頁で検討されている。

【0021】本発明の基礎となるメカニズムは、以下のとおりである。すなわち、正の接触層は、ポリマー膜に正の電荷キャリアを注入し、負の接触層は、ポリマー膜に負の電荷キャリアを注入する。この目的を達成するために、正の接触層は高い仕事関数を有することが、また負の接触層は低い仕事関数を有するように構成される。従って、負の接触層は、例えば、金属あるいはドーパド半導体(a doped semiconductor)のような電子注入材料(electric-injecting material)から構成され、ポリマー半導体層と接して、負電位を生じる時、電子のポリマー半導体層への注入がなされる。正の接触層は、例えば、金属またはドーパド半導体のような正孔注入材料(hole-injecting material)から構成され、ポリマー半導体層とし、ポリマー半導体層に一般に正孔と呼ばれる正の電荷が注入される。

【0022】所謂、“緻密な”ポリマー膜とは、実質的に空間が排除されたポリマー膜を意味する。

【0023】少なくとも一つの接触層は、電子注入材(electric-injecting material)に加えて、有機材料を含むことが可能である。

【0024】共役ポリマーの膜は、好適には、単一の共役ポリマーから構成される。またあるいは、共役ポリマーからなる膜は、共役ポリマーの混合物から構成されることも可能である。

【0025】ポリマー膜のさらに好適な特徴は以下の通りである。

(i) ポリマーは酸素、湿度に対して化学的に安定であること。

(ii) ポリマー膜は、下地層との間の良好な接着性、温度上昇あるいは圧力圧迫を原因とする亀裂の発生に対する阻止能力、縮み、膨張、再結晶あるいは他の形態変化への抵抗性を有するべきである。

【0026】次に、本発明に係るエレクトロルミネセンス素子およびその製造方法についてその実施態様を挙げて図面を参照しながら説明する。

【0027】共役ポリマー膜は、好適には、下記式のポ

10

20

30

40

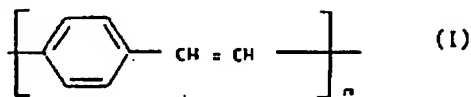
50

リ(p-フェニレンビニレン) [PPV] であり、下記式において、フェニレン環は、が各々独立してアルキル基(好適にはメチル基)、アルコキシ基(好適にはメトキシ基若しくはエトキシ基)、ハロゲン(好適には塩素若しくは臭素)のなかから選択される一あるいはそれ以上数の置換基であってよい。

【0028】ポリ(p-フェニレンビニレン) [PPV] から誘導されるその他の共役ポリマーもまた、本発明に係るエレクトロルミネセンス素子のポリマー膜として適当に使用される。

【0029】

【化2】



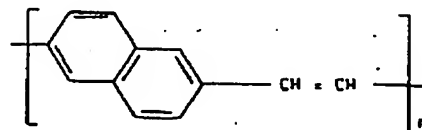
10

*【0030】以下に前記その他の共役ポリマーの典型的例を示す。

(i) 式1のフェニレン環を縮合環系に置き換える例えば、フェニレン環に代えてアントラセンあるいはナフタレン環系に置換することによって得られる、以下のような構造を示すポリマー。

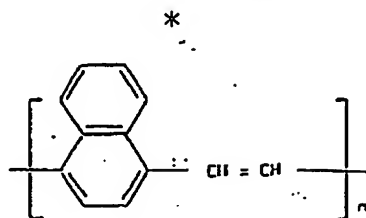
【0031】

【化3】



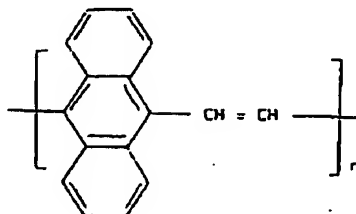
【0032】

【化4】



【0033】

※ ※ 【化5】

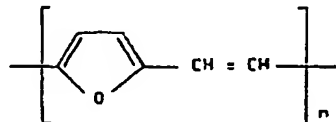


【0034】これらの多環系もまた前記フェニレン環と同様に1あるいはそれ以上の数の置換基を有してもよい。

(ii) フェニレン環をフラン環のような複素環系に置換することによって得られる、以下の構造を示すポリマー。

【0035】

【化6】

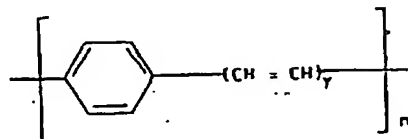


40

のような構造を示すポリマー。

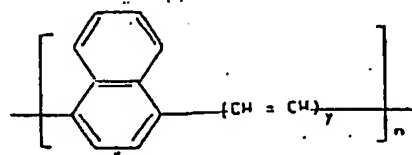
【0037】

【化7】



【0038】

【化8】

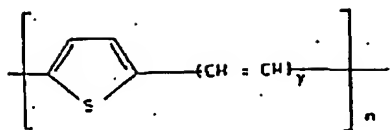


【0036】前記と同様に、前記フラン環も一あるいはそれ以上の数の置換基を有してもよい。

(iii) 各々のフェニレン環(若しくは前記(i)あるいは(ii)において与えられた他の多環系に結合したビニレン部分の数を増やすことによって得られる、以下

50 【0039】

【化9】



【0040】前記構造式において、 y は2、3、4、5、6、7を示す。

【0041】さらにまた、これらの環系は前記種々の置換基を有してもよい。

【0042】これらのさまざまなPPV誘導体は、全てのスペクトルを確実に網羅するために異なった波長を放射するエレクトロルミネセンスの構造が得られるので、異なった様々な半導体のエネルギーギャップを有することができる。

【0043】共役ポリマー膜は、前駆体ポリマーを化学的方法あるいは熱処理によって得ることができる。前記方法のうち後者の場合においては、共役ポリマーに変質させる前に、必要に応じて前処理することができる。

【0044】前記の各種のPPV誘導体膜は、適当なスルホニウム前駆体を使用することにより同様に導電性基板に付与することができる。

【0045】一般に、好適には、スルホニウム塩前駆体(II)よりも有機溶媒への溶解度が高いポリマー前駆体を用いるが有利な場合がある。

【0046】ポリ(フェニレンビニレン)の膜は、図1に示されるような反応図式に基いた方法により、導電性基板上に付与される。スルホニウム塩単量体(II)は、水溶液、水エタノール混液、若しくはメタノール中で前駆体ポリマー(III)に合成される。そのような前駆体ポリマー(III)は、ホトレジスト処理のために半導体産業で用いられている一般的なスピナーコーティング技術により導電性基板上に付与することができる。その結果生じた前駆体ポリマー(III)は、通例200℃から350℃での加熱処理によりポリフェニレンビニレン(I)に転化される。

【0047】単量体(II)の化学合成、その前駆体(III)への重合、そしてPPVのための熱転化のために必要な詳細な条件は、文献、例えば、D. D. C. BradleyによるJ. Phys. D (Applied Physics)、20、1389 (1987) およびJ. D. Stenger Smith, R. W. LenzとG. WegnerによるPolymer、30、1048 (1989)に記載されている。

【0048】ポリ(フェニレンビニレン)膜は、10nmから10μmの厚さが得られることが知られている。これらのPPV膜は、ごくわずかなピンホールしかみられない。PPV膜は、約2.5eV (500nm)の半導体エネルギーギャップを有する。

【0049】それ以外の適当な共役ポリマーの膜を形成する材料は、ポリ(フェニレン)である。

【0050】この材料は、5、6-ジヒドロキシシクロヘキサ-1、3-ジエンの生化学的に製造される誘導体を出発物質として製造される。このポリ(フェニレン)の製造は、Ballard et al, J. Chem. Comm. 954 (1983)により詳細に記載されている。

【0051】ポリマー前駆体溶液は、導電性基板上に薄い膜としてスピコートされ、そして、その後、通例140℃から240℃の範囲で熱処理されて共役ポリ(フェニレン)ポリマーに転換される。

【0052】ビニル若しくはジエン単量体の共重合もまたフェニレンコポリマーを得ることができる。

【0053】それ以外の種類の共役ポリマーの膜に必要なとされ使用できる材料として、例えば、以下のようなものが含まれる。

(a) ポリ(4、4'-ジフェニレンジフェニルビニレン) [PDPV]は、両方のビニレンの炭素がフェニル環により置換されている。それは、薄い膜を形成できるように普通の有機溶媒に解ける。

(b) ポリ(1、4-フェニレン-1-ジフェニルビニレン)とポリ(1、4-フェニレンジフェニルビニレン)ポリマーはPPVと類似物質であり、それぞれ一つあるいは両方のビニレンの炭素がフェニル基と置換されている。それらは各々有機溶媒に解け薄い膜として被覆される。

(c) 有機溶媒中に溶解可能であり、長い主鎖を有するアルキル(アルキルはオクチルと等しいかそれ以上に長い)についてはポリ(3-アルキルチオフェン)ポリマー(アルキルは、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、ウンデシル、ドデシルのいずれか一つ)溶解加工可能である。

(d) ポリ(3-アルキルピロール)ポリマーは(3-アルキルチオフェン)ポリマーと類似であることが予想される。

(e) ブチルよりも大きなアルキルを有するポリ(2、5-ジアルコキシ-p-フェニレニルビニレン)ポリマーは溶解加工可能である。

(f) ポリ(フェニルアセチレン)は主鎖中の水素原子がフェニル基に置換されたポリアセチレンの誘導体である。この置換によって、材料は溶解される。

【0054】必要とされ使用可能なポリマーとそれによって導電性基板(電荷注入接触層)に必要なとされるポリマーからなる薄い均一な膜が容易に得られるように、他のポリマーとの共役ポリマーが混合されたポリマーブレンドが使用されることもある。

【0055】共役ポリマーの膜を形成するのに、そのようなコポリマーまたはポリマーブレンドを用いる時、前記共役ポリマーの膜を併せ有するエレクトロルミネセン

ス素子の活性部位は、コポリマーあるいはポリマーブレンドのパーコレーション開始物質と同じかそれ以上に大きい多量の共役ポリマー部位を含まなければならない。

【0056】半導体電界発光層は、異なったバンドギャップあるいは多種類の電荷のバンドギャップのポリマー層から形成されている。

【0057】

【実施例】

【実施例1】図2および図3を参照しながらエレクトロルミネセント素子(EL)の構造を以下に説明する。

【0058】ガラス基板、例えば、約1mmのシリコンあるいは、ホウケイ酸塩ガラス1の上面に、第1の電荷注入接触層2を形成した。電荷注入接触層2は、約20nmの厚さの層を作るためのシャドウマスクによりアルミニウムを熱蒸着させて形成した。前記シャドウマスクによりパターンが形成され、前記パターンは、縦の長さが15mmで2mmの間隙を有して平行に並ぶ幅2mmの一連の細長い小片状である。アルミニウム電荷注入接触層を、薄い表面酸化物層3を形成するために空気にさらした。このようにして電荷注入接触層を形成した。

【0059】25gのメタノールに1gのポリマーが溶解されたPPVの前駆体のメタノール溶液を、前記の結合基板にスピンコーティングした。これは、結合基板の表面の全体にポリマーの塗布がなされ、軸の回転速度が5000r.p.m.で回転して行なわれた。その結果、得られた基板とポリマー前駆体層は、真空オーブン中で300℃の温度で加熱された。この加熱処理によってポリマー前駆体はPPVに変換された。得られたPPV膜4は100から300nmの厚さであった。必要最低限の膜の厚さは20nm程度である。しかしながら、20nmから1μmの範囲の厚さであってもよい。

【0060】次に、第2の電荷注入接触層5を、PPV膜の上に金あるいはアルミニウムを蒸着させて形成した。シャドウマスクを用いて、PPV膜の表面上においてパターンを形成し、縦の長さが15mmで2mmの間隙を有して平行に並ぶ幅2mmの一連の細長い小片を得た。第2の電荷注入接触層の厚さは、20から30nmの範囲であった。このようにして正孔注入接触層を形成した。

【0061】電荷注入接触層のうち少なくとも一つは、エレクトロルミネセンス素子(EL)の水平面に垂直に発光をなすために透明、若しくは半透明であることが望ましい。この実施例では金、若しくはアルミニウムの層が30nm以下の厚さである時になされる。PPV層の厚さが約200nmの素子であって強力なエレクトロルミネセンス素子(EL)のためのしきい値電圧は、約40ボルトである。この電圧は、 $2 \times 10^5 \text{ V cm}^{-1}$ のしきい電界を付与することになる。半透明の電極を通してなされる電流密度 2 mA/cm^2 の発光がある。この実施例のエレクトロルミネセンス素子(EL)のレスポ

ンスタイムは、非常に短く、そして10マイクロセカンドより速い。エレクトロルミネセンス素子(EL)は、空気中では、特別な用心をすることなく使用され、機能低下の兆候はなにも示さない。

【0062】素子から出力された光を、格子モノクロメータにより分光し、シリコン光起電力セルで検出し、室温20℃で計測し光学通路を有する低温保持装置に素子を保持した。その結果を図4に示す。エレクトロルミネセンス素子(EL)のスペクトルは、ピークが温度によってその位置をわずかにシフトして0.15eVだけ異なっており690nmから500nm(1.8eVから2.4eV)のスペクトロ範囲で発光する。

【0063】エレクトロルミネセンス素子(EL)層と比べて低い仕事関数を有し電子注入層として用いるのに適した他の材料は、(非結晶あるいは結晶性)のn-ドーブシリコン、酸化膜を有するシリコン、純粋、若しくは金などの他の金属との合金であるアルカリ、およびアルカリ土類金属類である。“nタイプドーブ”共役ポリマーの薄層を、金属層と電界発光ポリマー層との間に入れることができる。

【0064】エレクトロルミネセンス素子(EL)層と比べて高い仕事関数を有し正孔注入層として用いるのに適した他の材料は、インジウム/スズ酸化物、白金、ニッケル、パラジウム、および黒鉛である。また、電気化学的に重合されたポリピロール、ポリチオフェン等の“pタイプドーブ”共役ポリマーの薄膜を金属層とエレクトロルミネセンスポリマー層の間に入れることができる。

【0065】前記材料は、以下のように付与することができる。すなわち、白金のような融点温度が特に高い金属を除いた殆どの金属は、蒸着により付着させることができる。インジウム/錫の酸化物を含む全ての合金は、DCまたはRFスパッタリング方を用いて、付着させることができる。

「実施例2」この例は、一連の層から構成される。まず、透明な酸化インジウムからなる所定の層が、抵抗率が $5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ となるように形成する。インジウムターゲットから一般的に0.11nm/secで、一般に $2 \times 10^{-4} \text{ mbar}$ の酸素圧力を付与しながらイオンビームのスパッタリングを含む工程により基板上に設ける。

【0066】一般に単位面積あたり約50Ωの抵抗比シートは、100nmの厚さによりもたらされる。そのような膜は、可視スペクトル部で光学透過係数は、90%以上である。

【0067】PPV膜は、実施例1に記載の方法により、酸化インジウム層上に配設される。アルミニウム接触層は、50nmの厚さを有するように蒸着により最後に形成される。この構造で、酸化インジウム接触層が正の接触層として働き、アルミニウム接触層は、負の接触

層として働く。発光は、酸化インジウム層を通過する。

「実施例3」この構造体の制作は、実施例2の上部金属接触層までは近似して行われる。ここで、負接触層として機能する上部接触層は、AgおよびMgの合金を蒸着させることで形成した。蒸着は、AgおよびMgの粉末を、容器内で1:10のモル比で混合したものを加熱して行われ、主として50nmの厚さの層が形成された。

【0068】Mgは、仕事関数が小さいので、負極の物質として用いるのが望ましい。Agを加えて合金とするのは、ポリマー層に対する金属膜の固着を良くし、酸化を抑制するためである。この例における電流/電圧特性およびエレクトロルミネセンス特性は、前記実施例2に記載のものと略同じである。

「実施例4」これらの構造体は、負極として機能する非晶質シリコン水素合金層と、正極として機能する酸化インジウムの層とで制作される。ガラス基板は、AlまたはCrを蒸着させて得られる金属接触層を有する。非晶質シリコン水素合金層は、以下に詳細に示す高周波加熱(RF)スパッタリングによって形成された。

【0069】RFスパッタリング装置は、2つのターゲットと液体窒素冷却ゲッタを有し、8cmのターゲット基板で作用する。チャンバは、 5×10^{-8} mbarのベース圧力に設定される。マグネトロンターゲットは、厚さ3mmのn-ドープSiウエハ層を担持させる。ターゲットは、試料に関して1乃至2時間プレススパッタリングを行うことで浄化される。このようにして用意された基板は、厚さ3cmのCuおよびAlの基板温度が250乃至300°Cとなるように加熱される。基板は、約6rpmで回転される。スパッタリングのガスとしては、0.007乃至0.013mbarの圧力でH₂ 30%を含むArが用いられ、蒸着の間、連続的にチャンバに供給される。RFのパワーとしては、2Wの反射出力を有する250Wが使用される。付着は、厚さ1μmの膜厚に対して1.5時間付着を行う場合に、主として12nm/分である。

【0070】生成された非晶質Siは、赤茶色を呈し、直流抵抗率が 5×10^8 乃至 5×10^9 Ωcmである。

【0071】PPVの層は、実施例1に示したように、非晶質シリコン水素層に加えられた。そして、実施例2に示した手順でPPV層に直接した酸化インジウム層を形成した。

【0072】上記の手順を用いて制作された面積14mm²、シリコン水素層の厚さ1μm、PPVの層の厚さ40nm、酸化インジウム層の厚さ250nmの構造体に関して得られた結果を図7および図8に示す。図7は、順バイアス(酸化インジウム層を正極とする)をかけた場合の素子の電流/電圧特性を示す。また、図8は、電流に対する発光量の変化を示す。電荷の注入および発光は、約17Vより開始される。そして、この閾値を越えた電流値の上昇は、例えば、図5に示すように、

シリコン水素層がない場合に比較してなだらかである。

【0073】この形状の構造体は、逆バイアス(シリコン水素接触層に対して酸化インジウム層を負極とする)をかけた場合に、弱い電界発光を示す。従って、順バイアスをかけることが望ましい。

「実施例5」実施例4に示す構造体の最上層である酸化インジウム層は、半透明のAuまたはAlと置き換えた。構造体の最上層は、厚さ約20nmからなる発光を示す層として形成された。これらの素子は、上述した各実施例と同様の特性を示した。

【0074】実施例4の製造方法は、実施例2および実施例3に示した接触層にも適用することができる。

【0075】シリコン/水素層および酸化インジウム層を形成する方法はそれ自体公知である。シリコンの場合、これは、シランのグロー放電と蒸着を含む。付着方法は、蒸着、RFおよび直流スパッタリングでもよい。

【0076】電荷注入接触層の厚さの選択は、用いられる付着技術と、接触層における所望の光学的透明度によって決定される。電荷注入の容易性は、電荷注入接触層を複合層として構成することで改善される。この複合層は、正孔および電子を夫々注入するため、酸化および還元共役ポリマーの薄膜層を含む。これらの特別な共役ポリマー層は、活性状態の電界発光ポリマーと同様であってよい。このような物質をドープする方法は、この分野においては良く知られており、「導電性ポリマーハンドブック」(ティ.ジェイ.スコットイム(T. J. Skotheim))に良く書かれている。

【0077】少なくとも1つの電荷注入接触層は、素子の平面に垂直に発光させるため透明または半透明とするべきであるが、それは素子の平面内で放射が要求されない場合には必ずしも必要なものではない。

【0078】製造されるエレクトロルミネセンス素子のサイズの限界は、スピンコーティングに使用することができる基板のサイズによって決定される。例えば、このようにして、直径15cmのシリコンウエハのコーティングが行われる。さらに、広い面積のコーティングを行うためには、ドローコーティングの技術が用いられる。従って、平方メートルの面積を有する共役ポリマーを用いたエレクトロルミネセンス素子の製造もできる。

【0079】PPVを含む共役ポリマーの少なくとも、いくつかは非常に高い温度で蒸着される金属層の付着、または、活性電界光領域を限定するためのフォトリソグラフィの工程で得られ、非晶質シリコン層の蒸着のような前工程に対して、耐性を有する。PPVの場合、基板に前駆体ポリマーを用いる方法では、スピンコーティングまたはドローコーティングのいずれかによるのが適当であるが、共役ポリマーとエレクトロルミネセンス素子のタイプによって、スピンコーティング、ドローコーティングおよび溶融工程の全てを基板上に共役ポリマーを

付着するのに使用することができる。

【0080】エレクトロルミネセンス素子は、電界発光効果を用いる種々の用途に適用される。従来より、半導体LEDが使用されていたところに用いられる。また、液晶が使用されていたところにも用いられる。エレクトロルミネセンス素子は数多くの特性を有している。

【0081】エレクトロルミネセンス素子は、視角が拡張される。さらに、広面積のエレクトロルミネセンス素子は、大面積液晶ディスプレイが遭遇する基板の平面性についての問題点を克服することができる。エレクトロルミネセンス素子は、テレビジョンやコンピュータディスプレイのように、マトリックス方式のディスプレイに対して特に好適である。マトリックス方式のディスプレイに適用されるエレクトロルミネセンス素子の一例を図3に示す。ここでは、電荷注入接触層が、半導体層のいずれか一方の側部において、一方の接触層が他方の接触層に対して直交するようにして筋状に形成される。ディスプレイの画素としての個々エレクトロルミネセンス素子すなわち半導体層の領域のマトリックスのアドレス指定は、下方の電荷注入接触層と上方の電荷注入層とを特定することで達成される。さらに、エレクトロルミネセンス素子は、応答速度が速いため、テレビジョンの受像機に適する。特に、発光の色を共役ポリマーの選択によ

*び半導体のバンドギャップの選択によって制御することができる。従って、緑、赤、青を混色してなるカラーディスプレイは、エレクトロルミネセンス素子の共役ポリマーの配置によって制御が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】共役ポリマーを配設するための反応図式を示す図である。

【図2】本発明に係るエレクトロルミネセンス素子の概略図である。

10 【図3】本発明に係るエレクトロルミネセンス素子の概略図である。

【図4】図2並びに図3に記載されたエレクトロルミネセンス素子の出力を示すグラフである。

【図5】本発明の他の実施例に係る電界発光素子のそれぞれ電流対発光および出力強度対印加電圧を示すグラフである。

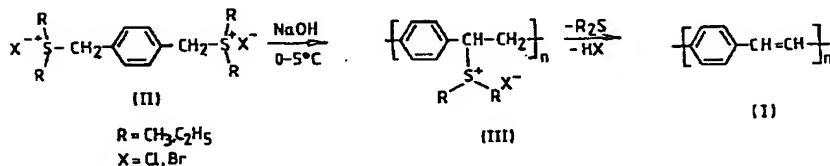
【図6】本発明の他の実施例に係る電界発光素子のそれぞれ電流対発光および出力強度対印加電圧を示すグラフである。

20 【図7】本発明のさらに他の実施例に係るそれぞれの電流出力および電界発光強度を示すグラフである。

【図8】本発明のさらに他の実施例に係るそれぞれの電流出力および電界発光強度を示すグラフである。

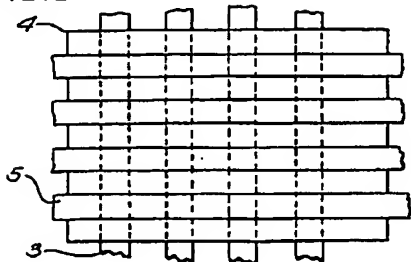
【図1】

FIG. 1



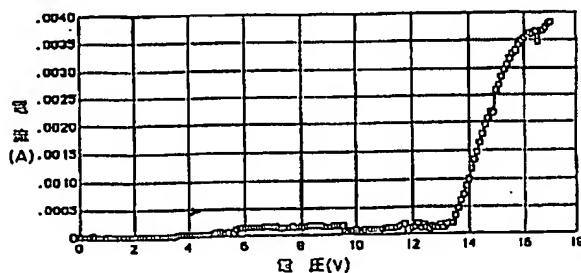
【図3】

FIG. 3

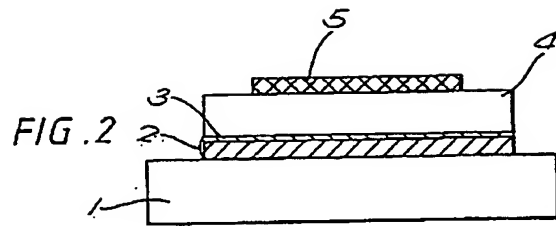


【図5】

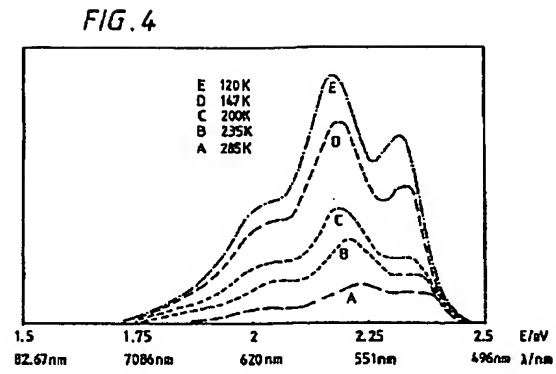
FIG. 5



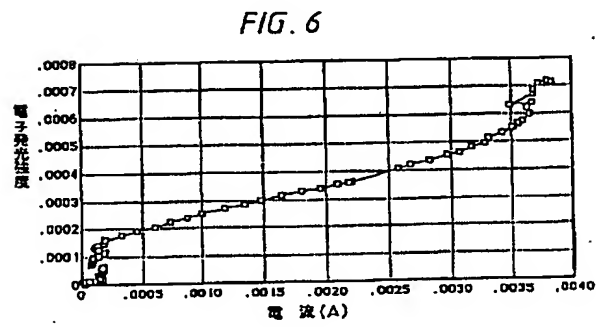
【図2】



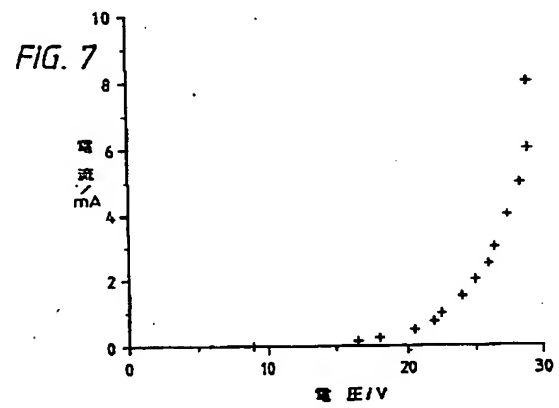
【図4】



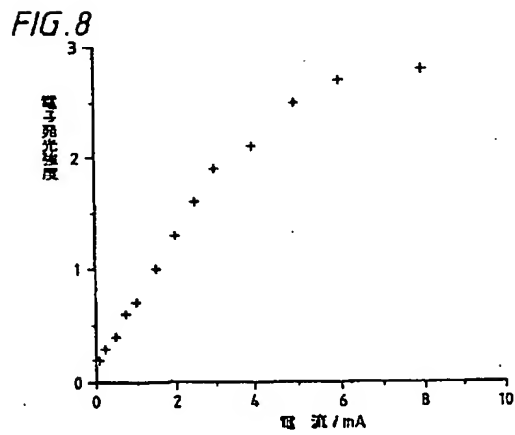
【図6】



【図7】



【図8】



【手続補正書】

【提出日】平成9年5月19日

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】少なくとも一つの共役ポリマーからなる薄い緻密なポリマー膜の形状を有する半導体層を有したエレクトロルミネセンス素子であって、選択され、第1のタイプの電荷キャリア層に電界をかけることによって前記半導体層に放出される第1の表面に接する第1の接触層と、選択され第2のタイプの電界をかけることによって前記半導体層に放出される第2の接触層とを含み、半導体層のポリマー膜は十分に低い濃度の外部電荷キャリアを有し、該半導体層の第1と第2の接触層の間に電界をかけたときに前記第1の接触層に対して第2の接触層を正にすべく前記電界キャリアが前記半導体層の中に注入されて共役ポリマー電荷キャリア対を形成するように結合されて発光し、崩壊することにより、前記共役ポリマーから発光が行われることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

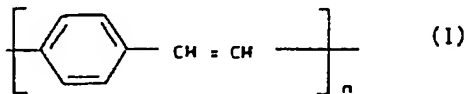
【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項2】請求項1記載のエレクトロルミネセンス素子において、共役ポリマーが以下の式Iに示すポリ(p-フェニレンビニレン) [PPV] からなり、

【化1】



前記フェニレン環がアルキル（好ましくはメチル）、アルコキシ（好ましくはメソキシまたはエソキシ）、ハロゲン（好ましくはクロリン、若しくはブロミン）あるいはニトロから夫々独立して選択された1若しくは2以上の置換基を有していることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項10

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項10】請求項7記載のエレクトロルミネセンス素子において、第2の接触層は酸化インジウムであり、若しくは酸化インジウム錫であることを特徴とするエ

レクトロルミネセンス素子。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エレクトロルミネセンス素子（EL）に関し、一層詳細には、発光層が半導体であるエレクトロルミネセンス素子（EL）およびその製造方法に関する。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】大面積ディスプレイへの使用が可能な代替品の材料は幾種類か知られているが、無機半導体の一つであるZnS（硫化亜鉛）が好適である。しかしながら、この系には信頼性に薄いという、問題が存在する。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】有機材料の一つとしては、アントラセン（anthracene）、ペリレン（perylene）、そしてコロネン（coronene）のようなシンプルな芳香族分子単体（simple aromatic molecules）がエレクトロルミネセンス素子（EL）の材料として用いられていることが知られている。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】本発明は、好適な接触層から電荷移動体（charge carriers）が半導体層に注入されることより発光することを応用した共役ポリマー半導体に発見の基礎をおいている。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】高分子重合体は知られている。例えば、それらは、光学変調器（optical modulator）に用いられ、欧州特許出願0294061号で検

討されている。この場合には、第1の電極と第2の電極の間に位置する変調のためのアクティブ層としてポリアセチレンが用いられている。光学変調効果を生じさせるアクティブ層に空間電荷領域を形成するように、一つの電極とアクティブ層との間に絶縁層を設ける必要がある。空間電荷層の存在が発光に寄与する電子-正孔対 (electron-hole pairs) の形成を妨げるため、エレクトロルミネセンス素子には不向きである。いずれにせよ、欧州特許出願0294061号に開示されているエレクトロルミネセンス素子では、光学変調効果の破壊に関しては、全く望ましくない。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】共役ポリマーとは、ポリマーの主骨格に沿って非極性 π 電子を有するポリマーを意味する。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】本発明の基礎となるメカニズムは、以下のとおりである。すなわち、正の接触層は、ポリマー膜に正の電荷キャリアを注入し、負の接触層は、ポリマー膜に負の電荷キャリアを注入する。この場合、正の接触層は高い仕事関数を有することが、また負の接触層は低い仕事関数を有するように構成される。従って、負の接触層は、例えば、金属あるいはドーパド半導体 (a doped semiconductor) のような電子注入材料 (electric-injecting material) から構成され、ポリマー半導体層と接して、外部電位を印加されて負電位を生じる時、電子のポリマー半導体層への注入がなされる。正の接触層は、例えば、金属やドーパド半導体のような正孔注入材料 (hole-injecting material) から構成され、ポリマー半導体層とし、外部電位を印加されてポリマー半導体層に一般に正孔と呼ばれる正の電荷が注入される。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】共役ポリマー膜は、好適には、下記式のポリ (p-フェニレンビニレン) [PPV] であり、下記式において、フェニレン環は、各々独立してアルキル基 (好適にはメチル基)、アルコキシ基 (好適にはメトキシ基若しくはエトキシ基)、ハロゲン (好適には塩素若

しくは臭素) のなかから選択される一あるいはそれ以上の数の置換基であってよい。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】前記と同様に、前記フラン環も一あるいはそれ以上の数の置換基を有してもよい。

(iii) 各々のフェニレン環 (若しくは前記 (i) あるいは (ii) において与えられた他の環系) に結合したビニレン部分の数を増やすことによって得られる、以下のような構造示すポリマー。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正内容】

【0053】それ以外の種類の共役ポリマーの膜に必要とされ使用できる材料として、例えば、以下のようなものが含まれる。

(a) ポリ (4, 4'-ジフェニレンジフェニルビニレン) [PDPV] は、両方のビニレンの炭素がフェニル環により置換されている。それは、薄い膜を形成できるように普通の有機溶媒に解ける。

(b) ポリ (1, 4-フェニレン-1-ジフェニルビニレン) とポリ (1, 4-フェニレンジフェニルビニレン) ポリマーはPPVと類似物質であり、それぞれ一つあるいは両方のビニレンの炭素がフェニル基と置換されている。それらは各々有機溶媒に解け薄い膜として被覆される。

(c) 有機溶媒中に溶解可能であり、長い主鎖を有するアルキル (アルキルはオクチルと等しいかそれ以上に長い) についてはポリ (3-アルキルチオフェン) ポリマー (アルキルは、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、ウンデシル、ドデシルのいずれか一つ) は溶解加工可能である。

(d) ポリ (3-アルキルピロール) ポリマーは (3-アルキルチオフェン) ポリマーと類似であることが予想される。

(e) ブチルよりも大きなアルキルを有するポリ (2, 5-ジアルコキシ-p-フェニレンビニレン) ポリマーは溶解加工可能である。

(f) ポリ (フェニルアセチレン) は主鎖中の水素原子がフェニル基に置換されたポリアセチレンの誘導体である。この置換によって、材料は加工可能である。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正内容】

【0057】

【実施例】

【実施例1】図2および図3を参照しながらエレクトロルミネセンス素子(EL)の構造を以下に説明する。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正内容】

【0062】素子から出力された光を、格子モノクロメータにより分光し、シリコン光起電力セルで検出し、室温20℃で計測し光学通路を有する低温保持装置に素子を保持した。その結果を図4に示す。エレクトロルミネセンス素子(EL)のスペクトルは、ピークが温度によってその位置をわずかにシフトして0.15eVだけ異なっており690nmから500nm(1.8eVから2.4eV)のスペクトル範囲で発光する。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

【補正内容】

【0065】前記材料は、以下のように付与することができる。すなわち、白金のような融点温度が特に高い金属を除いた殆どの金属は、蒸着により付着させることが*

＊できる。インジウム／錫の酸化物を含む全ての合金は、DCまたはRFスパッタリング法を用いて、付着させることができる。

「実施例2」この例は、一連の層から構成される。先ず、透明な酸化インジウムからなる所定の層が、抵抗率が $5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ となるように形成する。インジウムターゲットから一般的に0.11nm/secで、一般に $2 \times 10^{-4} \text{mbar}$ の酸素圧力を付与しながらイオンビームのスパッタリングを含む工程により基板上に設ける。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0076

【補正方法】変更

【補正内容】

【0076】電荷注入接触層の厚さの選択は、用いられる付着技術と、接触層における所望の光学的透明度によって決定される。電荷注入の容易性は、電荷注入接触層を複合層として構成することで改善される。この複合層は、正孔および電子を夫々注入するため、酸化および還元共役ポリマーの薄膜層を含む。これらの特別な共役ポリマー層は、活性状態の電界発光ポリマーと同様であってよい。このような物質をドーピングする方法は、この分野においては良く知られており、「導電性ポリマーハンドブック」(ティ.ジェイ.スコットイム(T. J. Skotheim))に良く書かれている。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 5 B 33/10
33/22
33/26

H 0 5 B 33/10
33/22
33/26

(72)発明者 バロウグス ジェルミー ヘンリー
アメリカ合衆国、ニューヨーク00516 コ
ールドスプリング パーソネイジ ストリ
ート 11

(72)発明者 ブラッドリー ドナル ドナット コーナ
ー
イギリス国、ケンブリッジ シービー3
0 ディー5 チャーチル カレッジ(番地な
し)